

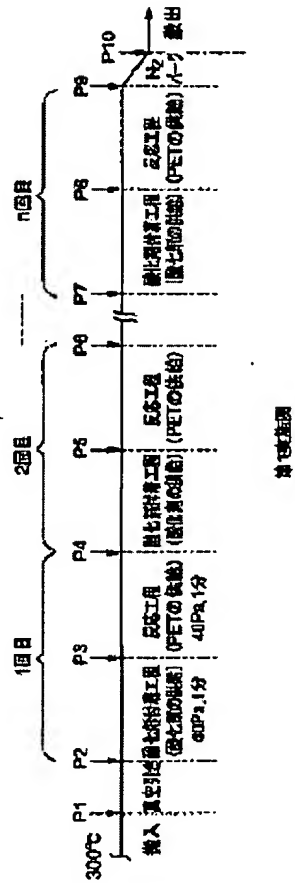
METHOD OF DEPOSITING FILM

Patent number: JP2002164345  
Publication date: 2002-06-07  
Inventor: INUMIYA SEIJI; TSUNASHIMA YOSHITAKA; MOROZUMI YUUICHIRO; SAI TOKIN; HASEBE KAZUHIDE  
Applicant: TOKYO ELECTRON LTD; TOSHIBA CORP  
Classification:  
- international: H01L21/316; C23C16/40; H01L21/31  
- european:  
Application number: JP20000361899 20001128  
Priority number(s):

Report a data error here

Abstract of JP2002164345

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of depositing film for precisely forming a tanta lum oxidation film having a small thickness that has very high in-plane uniformity of the thickness, very small surface roughness, and moreover satisfactory electrical properties.  
SOLUTION: In the method of depositing film for forming the tantalum oxidation film on a surface of a treated body W in a treatment chamber 20 using raw material gas and oxidizer gas, an oxidizer applying step, in which the oxidizer gas is applied to a surface of the treated body, and a reaction step, in which the raw material gas is caused to act upon the applied oxidizer gas, so as to form the tantalum oxidation film, are repeated in this order for two or more times. As a result, a tantalum oxidation film with a small thickness that has very high in-plane uniformity of thickness can be formed precisely, with very small surface roughness, and moreover with satisfactory electrical characteristics, even at low temperatures.



Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-164345

(P2002-164345A)

(43)公開日 平成14年6月7日(2002.6.7)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
H 0 1 L 21/316		H 0 1 L 21/316	X 4 K 0 3 0
C 2 3 C 16/40		C 2 3 C 16/40	5 F 0 4 5
H 0 1 L 21/31		H 0 1 L 21/31	B 5 F 0 5 8

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願2000-361899(P2000-361899)

(22)出願日 平成12年11月28日(2000.11.28)

(71)出願人 000219967

東京エレクトロン株式会社

東京都港区赤坂5丁目3番6号

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

東京都港区芝浦一丁目1番1号

(72)発明者 犬宮 誠治

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株

式会社東芝横浜事業所内

(74)代理人 100090125

弁理士 浅井 章弘

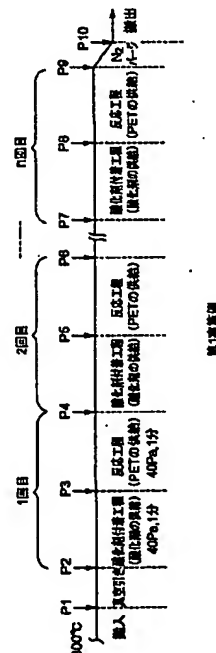
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 成膜方法

(57)【要約】

【課題】 低温でも、膜厚の面内均一性が非常に高く、表面粗さは非常に小さく、しかも電気的特性が良好な薄い膜厚のタンタル酸化膜を精度良く形成することができる成膜方法を提供する。

【解決手段】 処理容器20内の被処理体Wの表面に、原料ガスと酸化剤ガスとを用いてタンタル酸化膜を形成する成膜方法において、前記被処理体の表面に前記酸化剤ガスを付着させる酸化剤付着工程と、前記付着された酸化剤ガスに対して前記原料ガスを作用させてタンタル酸化膜を形成する反応工程とをこの順序で複数回繰り返すようにする。これにより、低温でも、膜厚の面内均一性が非常に高く、表面粗さは非常に小さく、しかも電気的特性が良好な薄い膜厚のタンタル酸化膜を精度良く形成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 処理容器内の被処理体の表面に、原料ガスと酸化剤ガスをを用いてタンタル酸化膜を形成する成膜方法において、

前記被処理体の表面に前記酸化剤ガスを付着させる酸化剤付着工程と、前記付着された酸化剤ガスに対して前記原料ガスを作用させてタンタル酸化膜を形成する反応工程とをこの順序で複数回繰り返すようにしたことを特徴とする成膜方法。

【請求項2】 前記酸化剤付着工程と前記反応工程との間に、直前の工程で前記処理容器内へ導入した酸化剤ガスまたは原料ガスを前記処理容器内の気相中から排除するためのガス排除工程を行うようにしたことを特徴とする請求項1記載の成膜方法。

【請求項3】 前記ガス排除工程は、前記処理容器内へのガスの供給を停止しつつ前記処理容器内を真空引きするガス排気用真空引き操作または／及び前記処理容器内へ不活性ガスを導入しつつ真空引きするガス排気用不活性ガスバージ操作よりなることを特徴とする請求項2記載の成膜方法。

【請求項4】 前記酸化剤付着工程と前記反応工程とは実質的に同一圧力下にて行うようにしたことを特徴とする請求項1記載の成膜方法。

【請求項5】 前記酸化剤付着工程と前記ガス排除工程と前記反応工程とは、実質的に同一圧力下にて行うようにしたことを特徴とする請求項2記載の成膜方法。

【請求項6】 前記反応工程は、前記原料ガスが表面反応を主体として反応するような温度範囲にて行うようにしたことを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の成膜方法。

【請求項7】 前記温度範囲は、150～400℃の範囲内であることを特徴とする請求項6記載の成膜方法。

【請求項8】 前記酸化剤ガスは、 $H_2$ 、 $O_2$ 、 $H_2O_2$ 、 $O_3$ の内のいずれか1つであることを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載の成膜方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、タンタル酸化膜を堆積させるための成膜方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】一般に、半導体デバイスを製造するには、半導体ウエハに成膜処理やパターンエッチング処理を繰り返して行なって所望のデバイスを製造するが、中でも成膜技術は、半導体デバイスが高密度化及び高集積化するに伴ってその仕様、すなわちデザインルールが年々厳しくなっており、例えばデバイス中のキャパシタの絶縁膜やゲート絶縁膜のように非常に薄い酸化膜などに対しても更なる薄膜化が要求され、これと同時に更に高い絶縁性が要求されている。

【0003】これらの絶縁膜としては、シリコン酸化膜

やシリコンナイトライド膜等を用いることができるが、最近にあっては、より絶縁特性の良好な材料として、金属酸化膜、例えばタンタル酸化膜( $Ta_2O_5$ )等が用いられる傾向にある。この金属酸化膜は、薄くても信頼性の高い絶縁性を発揮できる。この金属酸化膜を形成するには、例えばタンタル酸化膜を形成する場合を例にとって説明すると、成膜用の原料として、タンタルの金属アルコキシドであるペンタエトキシタンタル( $Ta(OC_2H_5)_5$ ) (以下、PETとも称す)を気化装置で気化し、これを供給して半導体ウエハを例えば410℃程度のプロセス温度に維持し、真空雰囲気下でCVD (Chemical Vapor Deposition) によりタンタル酸化膜( $Ta_2O_5$ )を積層させている。

【0004】このタンタル酸化膜をゲート絶縁膜等に用いる時のキャパシタ構造の一例は図9に示すようになされている。すなわち、例えばシリコン基板等よりなる半導体ウエハWの表面に、ソース2とドレイン4が形成されており、このソース2とドレイン4との間の表面に、 $SiO_2$ 、或いは $SiON$ または両者の混合物よりなる界面膜6を介して $Ta_2O_5$ よりなるタンタル酸化膜8をゲート絶縁膜として形成している。そして、このタンタル酸化膜8上に、ゲート電極との化学反応を防止するためのバリアメタル層である例えば $TiN$ 膜10を介して例えばAl (アルミニウム) やW (タングステン) よりなるゲート電極12を積層して、キャパシタが構成される。上記タンタル酸化膜8の下地の界面膜6は、このタンタル酸化膜8の界面単位密度を所定の範囲内に押さえ込む必要から下層のシリコン面との整合を図るために必要不可欠な膜である。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上記界面膜6上に形成されるタンタル酸化膜8の膜厚は、前述のようにデザインルールがより厳しくなったので、せいぜい100Å程度と非常に薄くなっている。このタンタル酸化膜の成膜レートは、例えば成膜温度が600℃程度のCVD成膜の時には1500Å/min程度の高い成膜レートであるが、上述のように膜厚100Å程度のタンタル酸化膜8を精度良く堆積するためには、CVD成膜温度を例えば410℃程度の低温に落として成膜レートを低くして、100Å程度の膜厚のタンタル酸化膜を精度良く堆積する試みが行なわれている。

【0006】しかしながら、タンタル酸化膜の成膜レートとインキュベーションタイムとの関係は図10に示すように、相反する関係にあり、例えば成膜温度を低くすると、それに対応して成膜レートは低下して膜厚コントロール性は向上するが、逆にインキュベーションタイムは増加する傾向となる。ここでインキュベーションタイムとは、成膜工程の初期において原料ガス(成膜ガス)を流してもウエハ表面に目的とする膜が何ら堆積されな

い期間を指す。この時の成膜状態を図11を参照して模式的に示すと、図11(A)に示すようにインキュベーション期間においてはウエハWの界面膜6の表面にアモルファス状態の $Ta_2O_5$ の種14が分散した状態で形成され、そして、インキュベーション期間が過ぎると、その種14を中心として一気に膜が堆積し初めて、図11(B)に示すように、タンタル酸化膜8が形成される。この時、形成されたタンタル酸化膜8の表面には、上記散在した種14の凹凸状態が反映されるため、大きな凹凸面となってしまう。この種14の大きさは、イン

キュベーションタイムに略比例して大きくなるため、410°C程度の低温CVDでタンタル酸化膜8を堆積させる場合には、一層表面の凹凸が大きくなってしまふ。  
【0007】このような凹凸が発生すると、タンタル酸化膜8の膜厚が厚い部分と薄い部分が発生し、例えば膜厚が厚い部分の膜厚H1が100Å程度でも、膜厚が薄い部分の膜厚H2が30Å程度になってしまい、この結果、膜厚が薄い部分に大きな電界集中が発生して、設計値よりもはるかに大きなリーク電流が生じてしまう、といった問題があった。また、このような問題は、上記したように、タンタル酸化膜をゲート酸化膜として用いる場合のみならず、例えばタンタル酸化膜をキャパシタ絶縁膜として用いる場合にも生じていた。この点をMIM (Metal Insulator Metal) 構造のキャパシタを例にとりて説明すると、図12(A)において、符号3はキャパシタの例えばルテニウム(Ru)よりなる下部電極であり、この下部電極3は例えば $SiO_2$ よりなる層間絶縁膜5上に形成され、また、下部電極3は、例えばタングステンよりなるプラグ7を介して、図示しない下層の拡散層等に接続されている。この下部電極3の構造としては、例えばドーパドポリシリコン上に反応防止層として $SiN$ 膜等を堆積した構造のものもある。

【0008】そして、図12(B)に示すように、このような下部電極3や層間絶縁膜5上にキャパシタ絶縁膜としてタンタル酸化膜8を堆積させると、前述したようなインキュベーションタイムの発生により、下部電極3であるルテニウム上での成膜時間遅れは略ゼロ分であるのに対して、層間絶縁膜である $SiO_2$ 上では最大7分程度も成膜遅れ時間が発生してしまう。このため、タンタル酸化膜8がアイランド状に成長してしまっていた。この成膜遅れ時間により、タンタル酸化膜が部分的に薄くなる場合が生じ、特に、下部電極3と層間絶縁膜5の境界部分において、絶縁不良部分9が発生していた。この場合、図12(C)に示すように、この上に例えばルテニウムよりなる上部電極11を形成して、両電極3、11間に電圧を印加した場合に、上記した絶縁不良部分9に電界集中が発生して電気的特性が悪化してしまう、といった問題もあった。

【0009】そこで、本出願人は、上記問題点を解決す

るために、低温でも膜厚の面内均一性が高い薄い膜厚のタンタル酸化膜を精度良く形成することができる成膜方法を先の出願(特願2000-080904)にて開示した。この成膜方法では、タンタル酸化膜のCVD成膜に先立って半導体ウエハの表面に予め酸化剤を付着させ、これに原料ガスを作用させて薄いタンタル酸化膜よりなる界面層を形成するようにしている。

【0010】ところで、上記成膜方法によれば、タンタル酸化膜の膜厚均一性を十分に改善することができたが、その後の検討により、表面粗さ(ラフネス)がやや大きくて、電気的特性に関して不十分な部分が発見されており、上記成膜方法では十分でないことが判明した。本発明は、以上のような問題点に着目し、これを有効に解決すべく創案されたものである。本発明の目的は、低温でも、膜厚の面内均一性が非常に高く表面粗さは非常に小さく、しかも電気的特性が良好な薄い膜厚のタンタル酸化膜を精度良く形成することができる成膜方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、タンタル酸化膜の成膜方法について鋭意研究した結果、表面反応と気相反応とを伴うCVD成膜ではなく、プロセス温度を落とすことによって表面反応を主体とするMLD (Molecular Layer Deposition) 成膜を繰り返すことによって理想的なタンタル酸化膜を形成することができる、という知見を得ることにより本発明に至ったものである。すなわち、請求項1に規定する発明は、処理容器内の被処理体の表面に、原料ガスと酸化剤ガスをを用いてタンタル酸化膜を形成する成膜方法において、前記被処理体の表面に前記酸化剤ガスを付着させる酸化剤付着工程と、前記付着された酸化剤ガスに対して前記原料ガスを作用させてタンタル酸化膜を形成する反応工程とをこの順序で複数回繰り返すようにしたものである。

【0012】これにより、気相反応を抑制して表面反応を主体とした反応を生ぜしめて分子レベルの極めて薄い膜を一層ずつ複数層に亘って形成することにより全体のタンタル酸化膜を堆積させるようにしたので、膜厚の面内均一性が非常に高く表面粗さは非常に小さく、しかも電気的特性が良好な薄い膜厚のタンタル酸化膜を精度良く形成することが可能となる。この場合、例えば請求項2に規定するように、前記酸化剤付着工程と前記反応工程との間に、直前の工程で前記処理容器内へ導入した酸化剤ガスまたは原料ガスを前記処理容器内の気相中から排除するためのガス排除工程を行うようにしてもよい。これによれば、酸化剤付着工程と反応工程との間でガス排除工程を行うようにしているので、処理容器内の気相中に滞留する酸化剤ガス、或いは原料ガスを略確実に排除でき、従って、気相反応の発生を略確実に抑制して表面反応を主体とした成膜を行うことができる。

【0013】この場合、請求項3に規定するように、前記ガス排除工程は、前記処理容器内へのガスの供給を停止しつつ前記処理容器内を真空引きするガス排気用真空引き操作または／及び前記処理容器内へ不活性ガスを導入しつつ真空引きするガス排気用不活性ガスバージ操作よりなる。また、例えば請求項4に規定するように、前記酸化剤付着工程と前記反応工程とは実質的に同一圧力下にて行うようにしてもよい。これによれば、処理容器内の圧力を昇降させる必要がないので、成膜処理のスループットを向上させることが可能となる。

【0014】また、同様に、例えば請求項5に規定するように、前記酸化剤付着工程と前記ガス排除工程と前記反応工程とは、実質的に同一圧力下にて行うようにしてもよい。この場合にも、処理容器内の圧力を昇降させる必要がないので、成膜処理のスループットを更に向上させることが可能となる。また、請求項6に規定するように、前記反応工程は、前記原料ガスが表面反応を主体として反応するような温度範囲にて行う。

【0015】請求項7に規定するように、例えば前記温度範囲は、150～400℃の範囲内である。また、例えば請求項8に規定するように、前記酸化剤ガスは、H、O、H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>の内のいずれか1つである。

【0016】

【発明の実施の形態】以下に、本発明に係る成膜方法の一実施例を添付図面に基いて詳述する。図1は本発明方法を実施する成膜装置を示す構成図、図2は本発明方法の第1実施例の流れを示すタイムチャート、図3は本発明方法における成膜状態を示す模式図である。図1に示すように、この成膜装置18は、有天井の円筒体状の石英製の処理容器20を有しており、この処理容器20の下端部は開放されて開口部22が形成され、この外周には、接合用のフランジ部24が設けられる。この処理容器20は、内側に加熱手段として加熱ヒータ26を配設した円筒体状の断熱材28により被われており、加熱炉を形成している。

【0017】処理容器20の下部側壁には、原料ガスを導入するための原料ガス導入ノズル（原料ガス供給手段）30と、酸化剤ガスを導入するための酸化剤導入ノズル（酸化剤供給手段）32と、N<sub>2</sub>ガス導入ノズル34とがそれぞれ貫通させて設けられると共に、これらの各ノズル30、32、34は処理容器20の側壁に沿って天井部まで延在されており、天井部より各ガスをそれぞれ流量制御しつつ噴出するようになっている。本発明方法の第1実施例では、原料ガス（成膜ガス）としてPET（ペンタエトキシタンタル：Ta（OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>）<sub>5</sub>）を用い、酸化剤としてはH<sub>2</sub>O（水蒸気）を用いる。ここで、上記PETは常温で液体なので、気化器（図示せず）により気化させてガス状態で処理容器20内へ導入する。更に、処理容器20の下部側壁には、処理容器20内の雰囲気ガスを排出するための比較的大口径の

排気口36が形成されており、この排気口36には、排気ポンプを介した図示しない排気系が接続される。

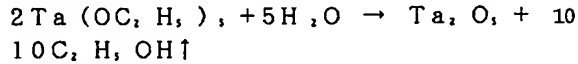
【0018】この処理容器20のフランジ部24の最外周は、例えばステンレス製のベースプレート38により支持されて、処理容器20の全体を保持している。そして、この処理容器20の下端部の開口部22は、例えばボートエレベータのごとき昇降機構40により昇降可能になされた石英製或いはステンレス製のキャップ部42により開閉可能になされている。このキャップ部42上に、半導体ウエハWを所定のピッチで多段に載置した石英製の被処理体支持手段としてウエハポート44が保温筒46を介して載置されており、キャップ部42の昇降によって処理容器20内に対してロード或いはアンロードできるようになっている。

【0019】次に、以上のように構成された成膜装置を用いて行なわれる本発明方法の第1実施例について図2及び図3も参照して説明する。まず、昇降機構40を降下させたアンロード状態において、ウエハポート44に未処理の半導体ウエハWを多段に載置し、昇降機構40を上昇駆動させる。尚、これらの半導体ウエハWには、前工程にて、図9に示すような界面膜6が形成されている。上昇駆動により、キャップ部42は次第に上昇して多数枚、例えば8インチウエハを50～100枚程度を多段に載置したウエハポート44は処理容器20の下端開口部22より内部へ搬入してロードされ、最終的にこの開口部22はキャップ部42により閉じられて、処理容器20内を密閉することになる（図2中の点P1）。

【0020】そして、半導体ウエハWを300℃程度に維持しつつ処理容器20内を真空引きし、所定の圧力、例えば40Pa（0.3 Torr）程度に維持する（点P2）。このように、処理容器20内を所定の圧力まで真空引きしたならば、次に、酸化剤付着工程へ移行する。ここでは、まず、酸化剤として所定量、例えば100sccm程度の水蒸気を酸化剤導入ノズル32から供給し、上記300℃のプロセス温度及び上記40Paのプロセス圧力を維持する。この水蒸気は、例えばH<sub>2</sub>ガスを図示しない燃焼室内でO<sub>2</sub>ガスにより燃焼させることによって発生させる。この水蒸気の供給により、図3（A）に示すように各半導体ウエハWの界面膜6の表面に非常に細かな水蒸気分子48が一面に略均一に付着することになる（点P3）。このように水蒸気を分子レベルで付着させる酸化剤付着工程は、点P3まで例えば1分程度、好ましくは0.1秒～600秒程度行なう。この時の水蒸気の供給量は10cc～1000cc（気体）程度である。

【0021】このように、酸化剤付着工程が終了したならば（点P3）、水蒸気の供給を停止して、次に、反応工程へ移行する。この反応工程では、不活性ガスとして例えばN<sub>2</sub>ガスをキャリアガスとして用いてPETガスを点P4まで所定量供給する。この供給量は0.01cc

c~3cc(液体)程度である。このとき、ウェハWの表面には前述したように水蒸気分子48が付着している。供給されたPETガスはこの水蒸気分子48と接触し、300℃程度の低温でも活性化されて反応が容易になされ、図3(B)に示すように1分子レベル程度の厚さ(略1Å)の第1層目のタンタル酸化膜(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)50Åが形成される。この時の反応式は以下のように表され、反応によりアルコール(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)が発生する。



【0022】この時のプロセス条件は、キャリアガスとしてのN<sub>2</sub>ガスの流量が1000sccm程度であり、プロセス圧力は直前の酸化剤付着工程と同じ40Pa程度である。また、プロセス温度は、具体的には原料ガスであるPETが表面反応を主体として反応するような温度範囲、例えば150~400℃の範囲内に設定し、ここでは上述のように直前の酸化剤付着工程と同じ300℃に設定している。このプロセス温度が400℃を超えて大きくなると、表面反応ではなく気相反応が主体とな

るCVD成膜が発生して後述するように表面粗さが劣化してしまうので好ましくない。また、プロセス温度が150℃よりも低くなると、気化状態のPETが処理容器20内へ導入されると直ちに再液化してしまつてこの気化状態を維持することができず、反応を十分に促進させることができない。また、好ましい温度範囲は200~400℃の範囲内である。

【0023】また、上述のように酸化剤付着工程と反応工程のプロセス温度及びプロセス圧力を同じ値に設定することにより、工程を移行する時にプロセス温度の昇降

温操作やプロセス圧力の昇降操作を行う必要がないので、その分、スループットを向上させることが可能となる。この反応処理を例えば2分程度、好ましくは10秒~60秒程度行なうことにより、水蒸気分子48が略消費尽くされて厚さが1Å程度のタンタル酸化膜50Åが形成される。このように、反応工程が終了したならばPETの供給を停止し(点P4)、次に、再度、前述したような酸化剤付着工程(点P2~点P3)と反応工程(点P3~点P4)をこの順序で点P4~点P9に示すように順次繰り返す(図3(C)及び図3

(D))、第2層目のタンタル酸化膜50B以降を堆積させる。

【0024】このような酸化剤付着工程と反応工程との繰り返しをn回、例えば目標とする最終の膜厚にもよるが、数回から数十回程度行って、図3(E)に示すように全体として積層されたタンタル酸化膜を得る。図3(E)に示す場合には、上記一連の工程を5回繰り返して5層のタンタル酸化膜50A~50Eが得られた状態を示している。このようにして、全てのタンタル酸化膜の膜厚のトータルで、目標とする膜厚を得ることに

なる。このようにして、最後のサイクルの反応工程が終了したならば(点P9)、ウェハWを所定のハンドリング温度まで降温させ(点P10)、処理容器20内からウェハWをアンロードして搬出させることになる。このように、プロセス温度を400℃以下に維持し、酸化剤付着工程と反応工程とをこの順序で複数回繰り返し行うことにより、表面反応を主体とする反応で分子レベルで一層ずつ極めて薄いタンタル酸化膜を積層させるようにしたので、全体としてのタンタル酸化膜は、厚さが偏ることなく膜厚の面内均一性を高く維持でき、しかも、数Å~100Å程度の非常に薄いタンタル酸化膜を、制御性よく、その表面に凹凸を生ぜしめることなく表面粗さが非常に小さくて、電気的特性が良好なタンタル酸化膜を得ることができる。

【0025】また、上記第1実施例における各ガスの流量、プロセス温度、プロセス圧力等は単に一例を示したに過ぎず、これらに限定されないのは勿論である。例えばプロセス圧力に関しては、酸化剤付着工程及び反応工程において、共に1.3Pa(0.01Torr)~665Pa(5Torr)程度の範囲内で行うことができる。また、上記第1実施例では、酸化剤付着工程において、酸化剤ガスとして水蒸気(H<sub>2</sub>O)を用いたが、これに限定されず、過酸化水素水(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)やオゾン(O<sub>3</sub>)を用いるようにしてもよい。また、上記第1実施例においては、酸化剤付着工程と反応工程とを繰り返す時にそれぞれ連続して行うようにしているが、これらの両工程間に、直前の工程で上記処理容器20内へ導入した酸化剤ガス、或いはPETガスを処理容器20内の気相中から排除するためのガス排除工程を行うようにしてもよい。

【0026】図4はこのような本発明方法の第2実施例の流れを示すタイムチャートである。図2と図4とを比較して明らかなように、この図4に示す第2実施例においては、図2中に示す酸化剤付着工程と反応工程との間及び反応工程と酸化剤付着工程との間に、それぞれガス排除工程を行うようにしている。図4中においては、このガス排除工程は、点P13~点P14、点P15~点P16、点P17~点P18及び点P20~点P21間にて行われている。また、この場合、成膜処理の開始の点P11~点P12で行われる真空引きもガス排除工程として捉えることができる。このガス排除工程では、直前の工程(点P11~点P12の場合は除く)で処理容器20内に導入された酸化剤ガス或いはPETガスを気相中から排除するためのものであり、例えば点P13~点P14間で示されるガス排除工程では、この直前の酸化剤付着工程(点P12~点P13)にて処理容器20内へ導入されて気相中に残存する水蒸気ガスを排除するものであり、また、点P15~点P16間で示されるガス排除工程は、この直前の反応工程(点P14~点P15)にて処理容器20内へ導入されて気相中に残存する

PETガスを排除するものである。

【0027】このガス排除工程における具体的な操作は、処理容器20への全てのガスの供給を停止した状態でこの中を真空引きして処理容器20内をベース圧、例えば0.4Pa(0.003 Torr)まで減圧することによってPETガスや水蒸気を排除するガス排気用真空引き操作や、処理容器20内を真空引きしつつこの処理容器20内にN<sub>2</sub>ガス等の不活性ガスを導入することによってPETガスや水蒸気を排除するガス排気用不活性ガスバージ操作を選択的に行うことができる。この場合、ガス排除工程は、例えば1～2分間程度行えばよい。このように、ガス排除工程を行うことにより、この直前の工程で処理容器20内に導入されて気相中に残存するPETガス、或いは水蒸気を排除するようにしているので、この直後の工程で水蒸気或いはPETガスを処理容器20内に導入した時に、気相中には成膜反応に寄与するガスが残存しないので、表面粗さの悪化の原因となる気相反応が生ずることがなくなり、従って、最終的に得られるタンタル酸化膜の表面粗さを非常に小さく抑制することが可能となる。

【0028】ここで、ガス排除工程としてガス排気用不活性ガスバージ操作を行った場合において、この時の処理容器20内の圧力を、この工程の前後の酸化剤付着工程や反応工程の時の圧力と同一の値、例えば40Paに維持しておけば、全工程に亘って同一圧力値となるので、工程毎に圧力調整を行う必要がなくなり、その分、処理速度が迅速化してスループットを向上させることが可能となる。上記図4に示す第2実施例では、ガス排除工程で、ガス排気用真空引き操作とガス排気用不活性ガスバージ操作の内のいずれか一方の操作を選択的に行うようにしたが、これに限定されず、これらの両操作を連続的に行うようにしてもよい。

【0029】図5はこのような本発明方法の第3実施例の流れを示すタイムチャートである。図4と図5とを比較して明らかなように、この図5に示す第3実施例においては、図4中に示すガス排除工程においてその前半はガス排気用真空引き操作を行い、その後半は圧力復帰(調整)の機能も併せ持たせてガス排気用不活性ガスバージ操作を行っている。図5中においては、ガス排気用真空引き操作は、点P11-点P11-1、点P13-点P13-1、点P15-点P15-1、点P17-点P17-1及び点P20-点P20-1間にて行われている。また、ガス排気用不活性ガスバージ操作は、点P11-1-点P12、点P13-1-点P14、点P15-1-点P16、点P17-1-点P18及び点P20-1-点P21間にて行われている。ここで、ガス排気用真空引き操作とガス排気用不活性ガスバージ操作の各操作は、それぞれ例えば1分間程度行えばよい。このように、ガス排除工程において、ガス排気用真空引き操作とガス排気用不活性ガスバージ操作とを連続的に行う

ようにすれば、処理容器20内の気相中には成膜反応に寄与するガスが略完全に存在しなくなるので、従って、最終的に得られるタンタル酸化膜の表面粗さを一層非常に小さく抑制することが可能となる。

【0030】次に、本発明方法のMLD成膜と従来のCVD成膜(先の特願2000-80904にて開示した方法を含む)によって得られたタンタル酸化膜の表面粗さの評価と、膜中の炭素濃度の評価を行ったので、その評価結果について説明する。図6は温度が410℃にてCVD成膜を行った時(特願2000-80904に開示した方法を含む)と、温度が200℃及び300℃にてそれぞれ本発明のMLD成膜を行った時のそれぞれの膜の表面粗さを表すグラフである。尚、形成した膜厚は、すべて実質的に同じ厚さである。図6に示すグラフ中、結果A及び結果Bはそれぞれ図5に示す本発明の第3実施例の方法で成膜を行った時の結果を示し、結果Aは全体のプロセス温度を200℃に維持して100回繰り返した場合、結果Bは全体のプロセス温度を300℃に維持して50回繰り返した場合をそれぞれ示している。また、結果Cは先の出願(特願2000-80904)に開示した方法で成膜した場合を示しており、プロセス温度は410℃である。更に、結果Dは従来の一般的なCVDにより成膜した場合を示しており、プロセス温度は410℃である。

【0031】このグラフから明らかなように、表面粗に関して、本発明方法の結果A、Bはそれぞれ1.2Å及び1.5Åを示しており、本発明方法の場合にはCVD成膜による結果Dの4.5Å及び先の出願の方法による結果Cの2Åよりも表面粗さがかなり小さくなっており、良好な結果を得られることが判明した。尚、本発明方法において、プロセス温度が200℃の場合の膜厚の成長レートは、1回当たり0.5Å程度であり、300℃の場合は1.0Å程度であった。また、図7は温度が410℃にてCVD成膜を行った時と本発明のMLD成膜を行った時のそれぞれの膜中の炭素濃度を示すグラフである。図7に示すグラフ中、特性Aは図5に示す本発明の第3実施例の方法で成膜を行った時の結果(プロセス温度は300℃)を示し、特性Bは従来の一般的なCVD成膜を行った時の結果(プロセス温度は410℃)を示す。

【0032】このグラフから明らかなように、今後タンタル酸化膜の使用態様で予定される少なくとも厚さ50Åまでは、特性Bよりも本発明の特性Aの方が炭素濃度の値が十分に小さくなっており、これにより電気的特性が本発明方法による膜の方がかなり優れていることが判明した。尚、以上の各本実施例では、反応工程において、PETガスと共にキャリアガスとしてN<sub>2</sub>ガスを用いたが、他の不活性ガス、例えばHe、Ne、Arガスをを用いてもよい。また、原料ガスとしてはPETガスに限定されず、タンタルを含んだ他の原料ガスをを用いても



よい。

【0033】また、上記各実施例では、半導体ウエハの表面にタンタル酸化膜を堆積させる場合を例にとって説明したが、他の例として具体的には、図8にも示すように、例えばMIM構造のキャパシタのキャパシタ絶縁膜としてタンタル酸化膜8を堆積させる場合にも本発明方法を適用することができる。すなわち、図8(A)に示すようにSiO<sub>2</sub>等よりなる層間絶縁膜5上に形成された例えばルテニウムよりなる下部電極3に対して、図8(B)に示すようにキャパシタ絶縁膜としてタンタル酸化膜8を形成する際に、前述したような同じ温度、圧力等のプロセス条件で本発明方法を用いる。これにより、インキュベーションタイムが解消されて下部電極3上と層間絶縁膜5上に同等の厚さのタンタル酸化膜8を堆積させることができるのみならず、電気特性が良好で、しかも表面粗さも非常に小さなタンタル酸化膜を得ることができる。従って、図8(C)に示すように、この上層に上部電極11を堆積して両電極3、11間に電圧を印加しても、先に図12において説明した場合と異なって絶縁不良部分9(図12参照)が発生していないので、その電気的特性を高く維持することが可能となる。尚、このキャパシタはMIM構造であるが、これに限定されず、例えばMIS(Metal Insulator Semiconductor)構造のキャパシタにも適用することができる。

【0034】また、ここでは、単管構造で、一度に多数枚の半導体ウエハに対して処理を行なうことができる、バッチ式の成膜装置を例にとって説明したが、これに限定されず、2重管構造のバッチ式の成膜装置や半導体ウエハを1枚ずつ処理する、いわゆる枚葉式の成膜装置にも本発明を適用できるのは勿論である。更に、被処理体としては、半導体ウエハに限定されず、LCD基板、ガラス基板等にも本発明を適用できるのは勿論である。

【0035】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の成膜方法によれば、次のように優れた作用効果を発揮することができる。請求項1、3、5、6、7、8に規定する発明によれば、気相反応を抑制して表面反応を主体とした反応を生ぜしめて分子レベルの極めて薄い膜を一層ずつ複数層に亘って形成することにより全体のタンタル酸化膜を堆積させるようにしたので、膜厚の面内均一性が非常に高く表面粗さは非常に小さく、しかも電気的特性が良好な薄い膜厚のタンタル酸化膜を精度良く形成することができる。請求項2に規定する発明によれば、酸化剤付着工程と反応工程との間でガス排除工程を行うようにしているので、処理容器内の気相中に滞留する酸化剤ガス、或いは原料ガスを略確実に排除でき、従って、気相反応の発生を略確実に抑制して表面反応を主体とした成

膜を行うことができる。請求項4に規定する発明によれば、処理容器内の圧力を昇降させる必要がないので、成膜処理のスループットを向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明方法を実施する成膜装置を示す構成図である。

【図2】本発明方法の第1実施例の流れを示すタイムチャートである。

【図3】本発明方法における成膜状態を示す模式図である。

【図4】本発明方法の第2実施例の流れを示すタイムチャートである。

【図5】本発明方法の第3実施例の流れを示すタイムチャートである。

【図6】温度410℃にてCVD成膜を行った時と、温度200℃及び300℃にてそれぞれ本発明のMLD成膜を行った時のそれぞれの膜の表面粗さを表すグラフである。

【図7】温度410℃にてCVD成膜を行った時と本発明のMLD成膜を行った時のそれぞれの膜中の炭素濃度を表すグラフである。

【図8】MIM構造のキャパシタのキャパシタ絶縁膜としてタンタル酸化膜を堆積させる場合について説明するための図である。

【図9】タンタル酸化膜をゲート絶縁膜等に用いた時のキャパシタ構造の一例を示す断面図である。

【図10】タンタル酸化膜の成膜レートとインキュベーションタイムとの関係を示すグラフである。

【図11】インキュベーションタイムの時の成膜状態を示す模式図である。

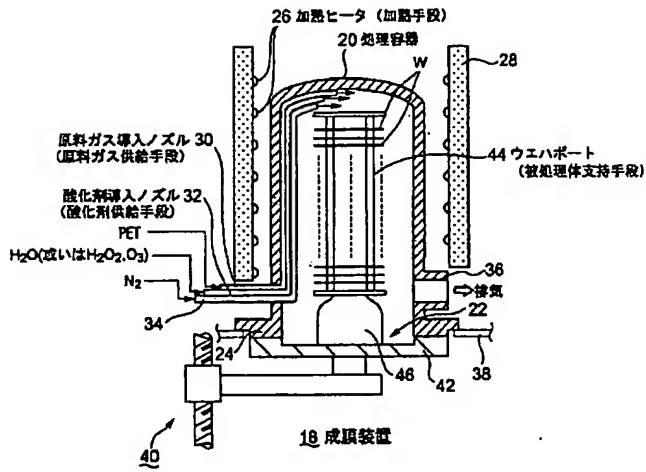
【図12】MIM(Metal Insulator Metal)構造のキャパシタの絶縁膜について説明するための図である。

【符号の説明】

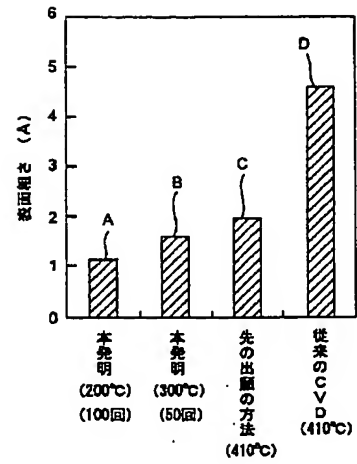
- 2 ソース
- 4 ドレイン
- 8 タンタル酸化膜
- 10 TiN膜
- 12 ゲート電極
- 20 処理容器
- 26 加熱ヒータ(加熱手段)
- 30 原料ガス導入ノズル(原料ガス供給手段)
- 32 酸化剤導入ノズル(酸化剤供給手段)
- 34 酸素導入ノズル
- 44 ウエハポート
- 48 水蒸気ガス
- 50A~50D タンタル酸化膜
- W 半導体ウエハ(被処理体)



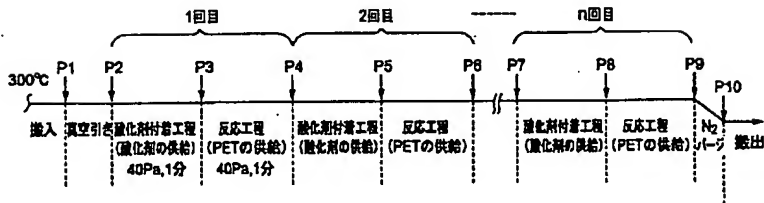
【図1】



【図6】

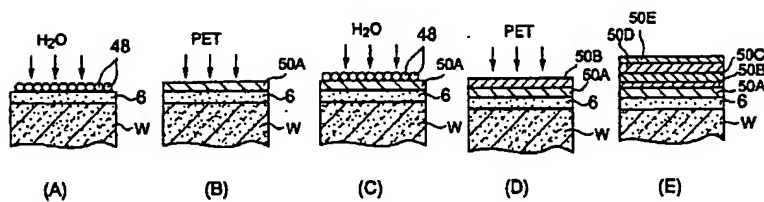


【図2】

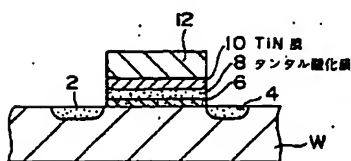


第1実施例

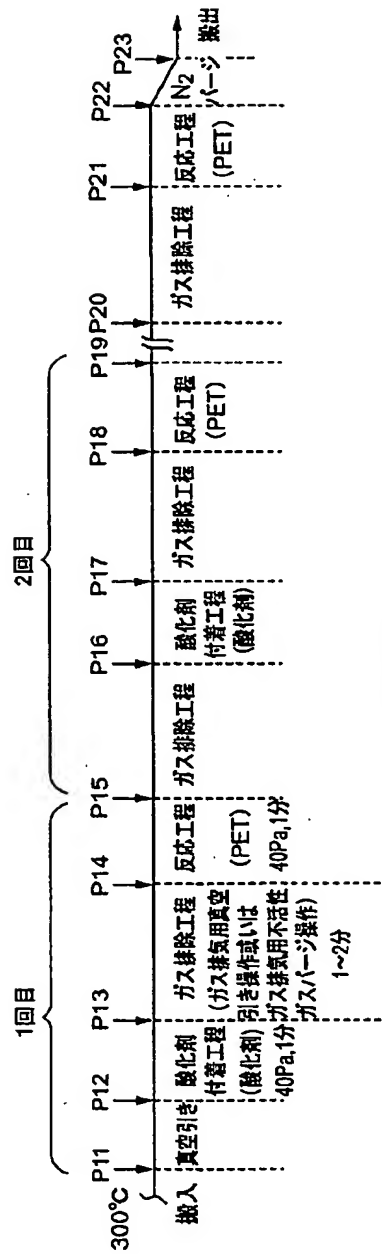
【図3】



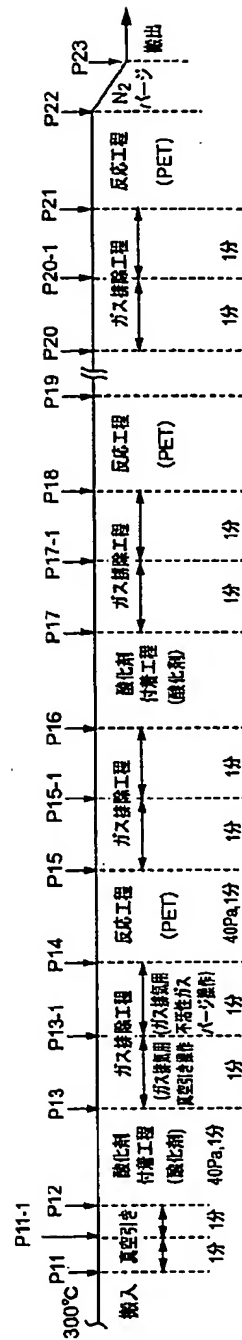
【図9】



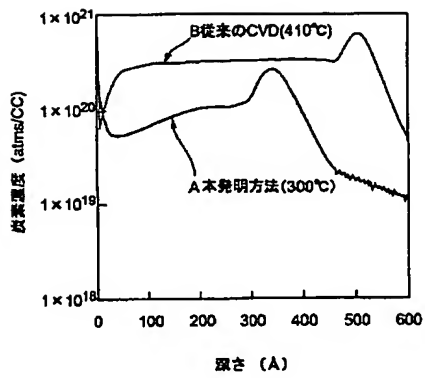
【図4】



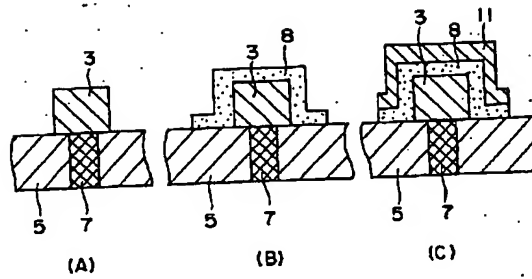
【図5】



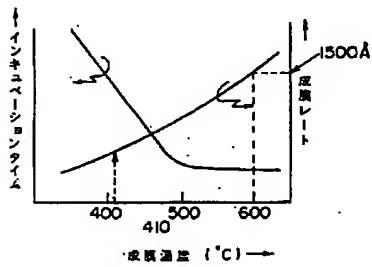
【図7】



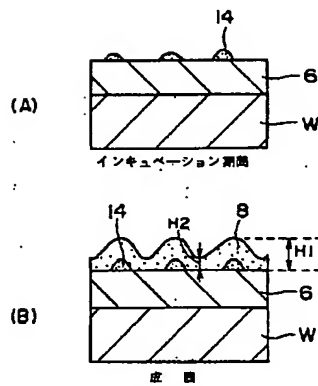
【図8】



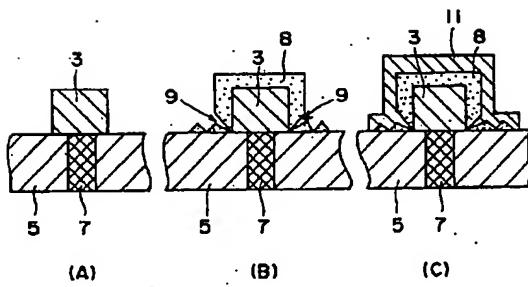
【図10】



【図11】



【図12】



フロントページの続き

(72)発明者 網島 祥隆

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜事業所内

(72)発明者 両角 友一朗

山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢650番地 東京エレクトロン山梨株式会社内

(72)発明者 崔 東均

山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢650番地 東京エレクトロン山梨株式会社内

(72)発明者 長谷部 一秀

山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢650番地 東京エレクトロン山梨株式会社内

Fターム(参考) 4K030 AA11 AA14 AA18 BA42 CA04

EA01 FA10 JA10 LA15

5F045 AA03 AA15 AB31 AC07 AD06

AD07 AE19 BB02 BB16 DC61

DP19 EE02 EE14 EE18 EE19

EF02 EG05 EK06 EM10 EN05

5F058 BC03 BD05 BF29 BF54 BF62

BF63 BG02

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images  
problems checked, please do not report the  
problems to the IFW Image Problem Mailbox**